OBSERVATIONS SUR LES PROPRIÉTÉS COLLOÏDALES D'ACIDES HUMIQUES D'ORIGINE DIVERSE

PAR

S. TROCME et G. BARBIER

(Station Centrale d'Agronomie, Versailles.)

PLAN

I. — **Introduction** : bibliographie, terminologie et but des recherches
II. — **Origine et préparation des acides humiques étudiés.**
III. — **Caractères analytiques, capacité pour les bases et coloration.**
IV. — **Dispersion et floculation.**
V. — **Echange de bases dans les humates.**
VI. — **Adsorption des humates par une argile.**
VII. — **Conclusions.**

I. — Introduction

« L'emploi du mot humus ne se justifie que si l'on entend par là l'ensemble de la matière organique totale des sols, des tourbes, ou des composts » (S. A. Waksman, I). Ainsi défini, l'humus comprend des micro-organismes vivants ou morts, des organes morts de végétaux supérieurs, et des produits de décomposition ou d'altération des uns et des autres. Parmi ces produits, certains sont facilement consommables par les microbes, d'autres sont plus difficilement attaquables et forment des substances plus ou moins colorées. C'est à ces dernières, la « matière noire », qu'est parfois réservé le nom d'humus. Or, la matière organique du sol, privée de microbes et de substances qu'ils puissent facilement consommer, risque fort de perdre une part essentielle des propriétés considérées comme caractéristiques de l'humus. Par exemple, l'amélioration des propriétés physiques du sol par apport de matière organique peut être la conséquence d'une vie microbienne active ayant son siège dans le sol lui-même (Sekera, 2 ; Barbier, 3 ; Hénin, 4). C'est pourquoi la première définition, qui considère l'humus à la fois comme un aliment et comme un produit de la vie microbienne, comme un point de départ et comme un aboutissement, paraît préférable à la deuxième, qui est plus statique, et ne tient pas compte de ce qu'un réapprovisionnement périodique du sol en matière organique fraîche peut conditionner des propriétés fondamentales de l'humus.

Mais ceci ne diminue en rien l'intérêt qui s'attache à l'étude de la matière noire, notamment en ce qui concerne les actions structurales de l'humus, puisque les substances colorées semblent bien former la majeure partie des ciments organiques stables.

D'une revue bibliographique très complète publiée par Sven Oden au début de son étude sur les propriétés colloïdales des acides humiques (1922) (5), il ressort que l'on peut fractionner les substances colorées de l'humus en plusieurs constituants selon leur aptitude à se disperser. Cet auteur distingue :

1° *Le charbon humiqus* (ce que d'autres appellent humine ou ulmine) de couleur noire, non dispersable dans l'eau, insoluble dans les solutions de bases alcalines et dans l'alcool, mais qui se gonfle dans les solutions alcalines et présente un caractère acide (formation de complexes d'adsorption avec les bases).

2° *L'acide humique* proprement dit, de couleur brun noir tirant sur le rouge, dispersable dans l'eau, insoluble mais légèrement dispersable dans l'alcool, soluble dans les alcalis.

3° *L'acide hymatomélanique* de couleur brune avec pointe de jaune, plus facilement dispersable dans l'eau que le précédent, et fournissant des suspensions plus fines. Il est facilement soluble dans l'alcool. Sa teneur en carbone est plus élevée que celle de l'acide humique (62 p. cent au lieu de 58), car ce dernier renferme des matières pectiques de faible teneur en carbone (40 p. cent de C). Sa capacité pour les bases est aussi plus grande que celle de l'acide humique (poids équivalent : 250 au lieu de 340).

4° *L'acide fulvique* jaune d'or ou jaune pâle, formant dans l'eau des solutions vraies.

Cette nomenclature est actuellement tombée en désuétude, sans doute avec juste raison, car ces fractions n'ont pas une composition ni des propriétés constantes. Cependant, le terme acide humique a été conservé, en général pour désigner les constituants solubles dans les alcalis et précipitables par les acides, et c'est dans ce sens que nous l'emploierons. La terminologie de Sven Oden comporte deux idées qui semblent devoir être retenues :

1° La fraction insoluble dans les alcalis (charbon humique ou humine) représente d'après Pichard 20 à 40 p. cent environ de la matière organique des sols (6). Bien que non dispersable dans l'eau, elle peut se trouver à un état disséminé, dans l'hypothèse où elle proviendrait de l'altération de substances qui ont pu se disperser à un stade antérieur de l'humification dans le sol. Il n'est donc pas exclus qu'elle puisse recouvrir d'un mince enduit une grande surface des colloïdes minéraux du sol. En tout cas, on ne saurait considérer la fraction de l'humus soluble dans les alcalis comme seule capable d'exercer une action sur les propriétés physiques du sol.

2° Le rapport de l'acide humique à l'acide hymatomélanique varie entre de très larges limites, selon l'origine de l'humus (100 /10 dans les terres noirs ; 100 /30 à 100 /60 dans les terres brunes, le fumier et le compost ; 100 /100 à 100 /580 dans les podsols, les tourbes, les lignites (O. Flieg, 7). Etant donné que ces deux substances présentent une aptitude très différente à la dispersion, il est à présumer que l'humus peut exercer des actions différentes sur les propriétés physiques du sol selon les conditions de sa formation, son âge, etc...

Les recherches effectuées récemment à l'Institut de Chimie Agricole de Zürich par H. Pallmann (8), E. Junker (9), H. Perrenoud (10),

H. Hamdi (11), sur la lignine et ses produits d'oxydation, et sur l'acide graphitique, montrent que ces deux substances, qui forment les deux extrêmes d'une série génétique comprenant l'acide humique comme terme intermédiaire, présentent une certaine parenté au point de vue de leurs propriétés colloïdales (hydrophilie, solvatation, dispersion interne, dispersibilité, coagulation, etc...).

D'autres auteurs ont constaté que des acides humiques d'origine diverse présentent une certaine parenté au point de vue chimique. Les spectres d'absorption de l'ultraviolet de matières humiques extraites de tourbes et de terres, indiquent leur analogie de constitution et la présence probable de noyaux cycliques (Firtion et Gex, 12). Vlès a extrait de différents sols des matières humiques présentant des spectres d'absorption U. V. voisins (13). Sherman Gillam indique que les acides humiques, quelle que soit leur origine (prairie, sol forestier, tourbe décomposée) ont à peu près les mêmes propriétés physiques et chimiques. Ce sont des colloïdes hydrophiles chargés négativement, de faible conductivité, de faible teneur en acétyle et méthoxyle (14).

Malgré cette parenté, les travaux de Pallmann suggèrent la possibilité d'une variation continue des propriétés colloïdales des acides humiques selon les conditions de leur formation. Le degré d'oxydation (le nombre des fonctions COOH, ou OH) augmente dans l'ordre lignine, acide humique, acide graphitique, en même temps que l'hydrophilie. La lignine s'oxyde lentement au contact de l'air, et cette oxydation est favorisée par l'alcalinité du milieu, ce qui rend compte de la formation de types d'humus différents selon les conditions du milieu (réaction, aérobiose ou anaérobiose).

Hamdi a montré que les plans réticulaires de l'acide graphitique s'écartent légèrement par adsorption d'acides aminés, ce qui indique une pénétration de ceux-ci à l'intérieur des micelles ; cependant les acides aminés ainsi fixés sont attaquables par les enzymes microbiennes (11). L'hydrophilie de l'acide graphitique est considérablement diminuée par adsorption d'acides aminés. L'abaissement est d'autant plus marqué que les molécules d'acides aminés contiennent plus de groupes hydrophobes. Ces résultats sont susceptibles de préciser la conception de Waksman sur l'origine ligno-protéique des acides humiques (21).

Le but initial de nos recherches a été de découvrir des relations entre les conditions de formation des acides humiques et leurs propriétés colloïdales. Le présent mémoire doit être considéré comme une étude préliminaire, destinée surtout à fixer ou à orienter des techniques, et à préciser dans quelle mesure des acides humiques d'origine diverse se différencient au point de vue colloïdal.

II. — Origine et préparation des acides humiques étudiés.

Nous avons étudié des acides humiques de 4 origines :

1° Acide humique extrait d'un lignite.

2° Acide humique extrait d'une tourbe.

3° Acide humique extrait d'un purin recueilli dans la fosse d'un fumier artificiel.

4° Acide humique extrait d'un terreau de jardinier.

Le premier a été obtenu à partir d'un humate d'ammoniaque extrait industriellement d'un lignite de la Gironde (déjà étudié par l'un de nous, 15). La tourbe utilisée est une tourbe légèrement acide (pH = 6,0) de la vallée de l'Aisne, prélevée dans la couche bien décomposée, et utilisée comme combustible. Ces deux humus ont été formés en milieu anaérobie. Le lignite est de formation beaucoup plus ancienne que la tourbe.

Les deux autres acides humiques ont été formés en milieu aérobie ou partiellement aérobie, et neutre ou alcalin (pH = 7,3 pour le terreau et 8,5 pour le purin). Le terreau utilisé provient d'un mélange de fumier frais et de feuilles mortes ayant d'abord servi au chauffage de couches, puis à des cultures horticoles, et conservé en tas à l'état humide pendant plusieurs années. Il a donc été formé en milieu franchement aérobie, contrairement à la matière humique du purin, qui provient d'un tas de fumier fortement tassé quelques jours après le montage.

Acide humique de lignite. — L'humate d'ammoniaque, sensiblement neutre, a été dissous dans l'eau, filtré, floculé par HCl à pH = 3.0 ; le coagulum a été ensuite lavé sur filtre par HCl N/20 pour déplacer NH_4, puis par l'eau, puis dialysé pour éliminer toute trace de Cl, puis remis en suspension dans l'eau distillée par simple agitation.

Acide humique de tourbe. — La tourbe a été décalcifiée par HCl N/20, puis traitée par de l'ammoniaque ajoutée progressivement de manière à maintenir le milieu légèrement alcalin (pH = 8.0). La solution d'humate a été ensuite filtrée, puis purifiée comme précédemment (floculation par HCl et élimination de NH_4 et Cl).

Acide humique de purin. — Le purin de fosse à fumier utilisé avait un pH de 8,5 et renfermait comme sels minéraux surtout du phosphate et du bicarbonate de potasse, très peu de calcium. L'acide humique a été obtenu par addition de $CaCl_2$ au purin filtré, après abaissement du pH à 6,5 par addition d'HCl pour éviter la précipitation de phosphates calciques. Le coagulum obtenu a été lavé à l'eau trois fois sur filtre, puis remis en suspension dans HCl à pH = 3.0, lavé par HCl N/20, puis par l'eau, puis dialysé comme précédemment. Le purin après traitement par $CaCl_2$ reste fortement coloré en brun par des substances humiques non coagulables par les sels de calcium.

Acide humique de terreau. — L'acide humique a été extrait comme dans le cas de la tourbe. La décalcification par HCl a été particulièrement difficile et a exigé un très grand nombre de lessivages, malgré l'absence de carbonate et de sulfate de calcium. Les humates calciques de ce terreau paraissent donc très difficilement décomposables par HCl.

Les suspensions d'acides humiques ont été conservées au frigorifique à une température légèrement supérieur à 0°. La congélation provoque une floculation irréversible : le floculat ne peut plus être remis en suspension par simple agitation dans l'eau. Nous n'avons jamais travaillé sur des acides humiques séchés et broyés après dialyse, ce qui les aurait rendus non dispersables dans l'eau.

Au fur et à mesure des besoins, l'acide humique a été additionné de bases pour obtenir le pH désiré.

En définitive, tous les acides humiques étudiés ont subi un mode

de préparation identique à partir de leur dissolution à l'état d'humate alcalin (celui de purin se trouve naturellement à l'état d'humate de potassium).

III. — Caractères analytiques, capacité pour les bases et couleur des acides humiques étudiés.

1° Caractères analytiques.

Le carbone a été dosé par voie humide (oxydation sulfochromique avec titrage en retour de l'acide chromique selon la technique de P. Anne (16). Les pentosanes ont été dosés par distillation en présence de HCl de densité 1,06, le furfurol étant précipité par la phloroglucine. Pour les acides uroniques, caractérisant les matières pectiques, on a utilisé la méthode de Nanji (d'après Loomis et Shull, 17), qui consiste à doser le CO2 dégagé en présence de HCl de densité 1,06 à l'ébullition.

TABLEAU I

Origine de l'acide hum.	Cendres p. cent	Pour cent de matière organique séchée à 105°				
		C	N	C/N	Pentosanes en $C^5H^8O^4$	Acidesuroniques en anhydride d'acide uronique
Lignite	1,23	62,3	2,83	22,1	0	4,25
Tourbe	1,67	58,7	3,98	14,7	2,26	8,1
Purin	0,55	60,9	4,25	14,4	1,88	10,0
Terreau	7,5	52,4	4,20	12,5	non dét.	non dét.

2° Capacité pour les bases.

Les suspensions d'acides humiques, après dilution correspondant à 0,270 g de matière organique sèche dans 100 cc, ont été additionnées de quantités croissantes de solutions titrées de bases (chaux, ammoniaque et potasse), puis agitées pendant 24 h. Leur *p*H a été ensuite déterminé au moyen de l'électrode à quinhydrone (tableau II et *fig.* 1).

TABLEAU II

Titration discontinue d'acides humiques par différentes bases. Milliéq. bases p. 100 g d'acides humiques séchés à 100° exempts de cendre.

Lignite		Tourbe		Purin		Terreau	
Milliéq. bases	*p*H	Milliéq. bases	*p*H	Milliéq. bases	*p*H	Milliéq. bases	*p*H
			1° $Ca(OH)^2$				
57	4,65						
113	5,35						
147	5,65	157	5,40				
181	5,90	193	5,60	188	6,25		
214	6,25	230	5,80	231	6,70		
249	6,55	262	6,40	276	7,10	297	7,20
283	6,80	293	6,55	314	7,80	357	7,80
328	7,10	324	7,00	352	8,50	397	8,20
373	8,0	356	7,60				

Lignite		Tourbe		Purin		Terreau	
Milliéq. bases	pH	Milliéq. bases	pH	Milliéq. bases	pH	Milliéq. bases	pH
			2° NH^4OH				
47	4,90						
94	5,65						
122	6,10						
151	6,35						
179	6,65						
207	6,80						
236	7,25						
274	7,80						
311	8,20						
367	8,60						
424	8,75						
			3° KOH				
251	7,25	244	6,80	221	7,05		
276	7,50	273	7,20	241	7,35		
338	8,45	294	7,50	250	7,50	265	7,50

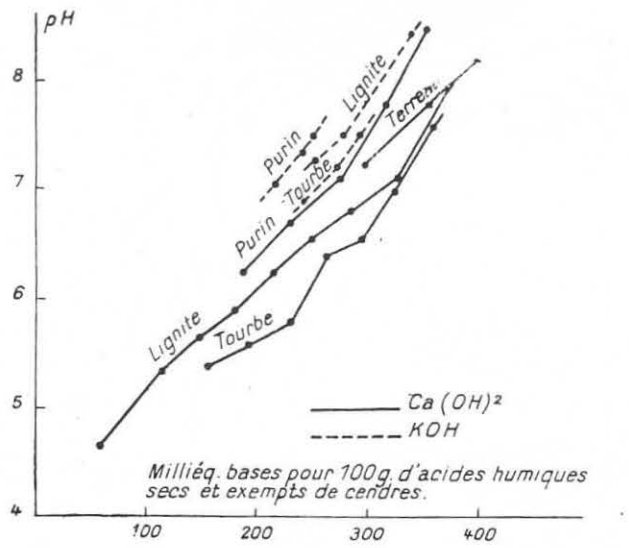

FIG. 1.

Nous donnons ci-après les quantités de bases nécessaires pour amener les divers acides humiques étudiés à *p*H 7.2.

Milliéq. bases pour 100 *g d'acides humiques séchés à* 105° *exempts de cendres et pour* pH 7,2.

	Lignite	Tourbe	Purin	Terreau
$Ca(OH)^2$	335	337	282	297
KOH	248	272	231	240

Les divers acides humiques étudiés ont une capacité pour les bases peu différente et se comportent à peu près de la même façon au cours

de la titration. On peut cependant noter que les acides humiques extraits de lignite et de tourbe, ont une capacité pour les bases un peu plus grande que ceux de purin et de terreau. Par ailleurs, il faut plus de base alcalino-terreuse que de base alcaline pour obtenir un même pH, comme c'est le cas en général pour les complexes d'adsorption.

3° Absorption de la lumière en différentes régions du spectre visible.

Les solutions ou suspensions d'humates ont une intensité de coloration très variable selon leur origine. L'humate de lignite paraît noir,

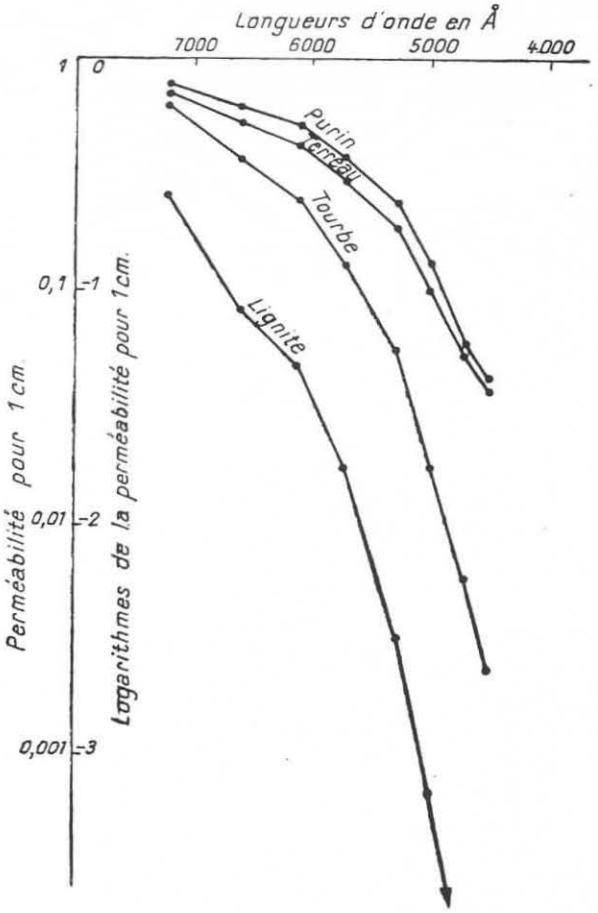

Fig. 2.

celui de terreau brun clair. Nous avons mesuré l'absorption de la lumière en différentes régions du spectre à l'aide d'un photomètre de Pulffrich avec verres filtrants. On a utilisé des solutions limpides contenant 0,5 g d'acide humique par litre, neutralisé par la soude (pH = 6,9). La perméabilité (rapport de l'intensité de la lumière transmise à celle de la lumière incidente) a été mesurée sous une épaisseur de 1 cm pour

le purin et le terreau, dont les humates sont peu colorés, et de 0,5 cm pour le lignite et la tourbe, beaucoup plus colorés. Les résultats ont été calculés pour 1 cm par la formule de Lambert (la perméabilité pour 1 cm est le carré de celle pour 0 cm 5). Deux séries de mesure sous 0 cm 5 et 1 cm ont donné dans le cas de la tourbe des résultats suffisamment concordants, vu les grandes différences à mesurer. Le tableau 2 donne les perméabilités (multipliées par 100) pour une épaisseur de 1 cm. Les longueurs d'onde indiquées sont celles correspondant au maximum d'intensité de la lumière fournie par les filtres. Sur la *figure* 2, les perméabilités ont été représentées par leur logarithme.

TABLEAU III

Absorption de la lumière en différentes régions du spectre par des solutions d'humates de sodium. Perméabilités (multipliées par 100*) pour* 1 *cm.*

Longueurs d'onde en Å.	4 500	4 700	5 000	5 300	5 700	6 100	6 600	7 200
Lignite	0,0049	0,0049	0,0625	0,314	1,69	4,93	9,0	16,0
Tourbe	0,3	0,7	1,9	5,9	14,3	26,5	40	63
Purin	4,5	6,0	13,0	25,0	38,0	52,0	62	78
Terreau	4,0	5,2	10,5	20,0	29,0	43,0	53	68

La *figure* 2 montre que les courbes de la perméabilité (ou transmission) en fonction de la longueur d'onde ont grossièrement la même allure pour les 4 humates, dont les teintes sont voisines. Mais la perméabilité varie entre de très larges limites selon la nature de l'acide humique. Par exemple, dans le rouge, du lignite au purin, la perméabilité passe de 0,16 à 0,78, soit de 1 à 5 environ (1). Les acides humiques provenant de lignite et de tourbe sont beaucoup plus colorés que ceux de terreau et de purin.

IV. — Dispersion et floculation

Les acides humiques, agités après dialyse avec de l'eau distillée, de fournissent que des dispersions grossières, se sédimentant partiellement. Additionnés de bases alcalines jusqu'à neutralisation, ils forment rapidement des suspensions ayant l'aspect limpide de solutions vraies. Avec les bases alcalino-terreuses ($Mg(OH)^2$ ou $Ca(OH)^2$) on obtient des suspensions non limpides, mais ayant un aspect très différent des suspensions acides initiales (G. Barbier, 18) ; elles semblent plus finement dispersées et sont parfaitement stables pour les 4 humates étudiés.

Soumises à une centrifugation énergique, les suspensions d'humates calciques se comportent très différemment selon l'origine de l'humate. Les unes se sédimentent presque complètement (lignite et tourbe), les autres, pas du tout (purin et terreau). Par ailleurs, l'addition d'un chlorure alcalin, qui ne modifie aucunement l'aspect des suspensions (celles-ci restent parfaitement stables dans les conditions normales de

(1) On voit par là à quelles erreurs peut exposer l'appréciation colorimétrique de la concentration en humate.

pesanteur) provoque cependant des modifications révélables par centrifugation.

Voici le détail de ces expériences :

Les suspensions d'acides humiques, préalablement diluées avec de l'eau de telle sorte que la concentration en acides humiques soit finalement de 5 g par litre, ont été additionnées d'eau de chaux jusqu'à neutralisation, puis agitées mécaniquement pendant 36 h (pH final = 7,2).

Après 10 min de centrifugation, on a dosé la quantité d'acides humiques restée en suspension (1re ligne du tableau IV). Nous avons utilisé une centrifugeuse Sharples tournant à 28 000 tours-minute ce qui donne une accélération 19 100 fois plus grande que la pesanteur normale, sur la paroi du bol (rayon = 2 cm 21).

Les suspensions d'humates calciques ont été également additionnées, après agitation, de quantités croissantes d'un chlorure alcalin (NH^4Cl ou KCl) puis centrifugées dans les mêmes conditions (tableau IV).

TABLEAU IV

Résistance à la centrifugation de suspensions d'humates calciques.

Milliéq. KCl ajoutés par litre	Fraction de l'humate introduit demeurée en suspension après centrifugation (en p. cent).			
	1° addition de KCl			
	Lignite	Tourbe	Purin	Terreau
0	30	—	100	100
4,6	32	24	100	100
9,2	32	36	100	100
18,4	23	36	100	100
38,5	5	17	100	100
77,0	3	14	100	100
Milliéq. $(NH^4)Cl$ ajoutés par l.	2e addition de (NH^4) Cl			
	Lignite			
0	17			
7,7	2,9			
15,4	2,4			
23,1	2,9			
38,7	5,2			
77,5	2,3			

Ces résultats mettent en lumière les faits suivants :

1° Même en l'absence d'électrolyte floculant, les humates de lignite et de tourbe se sédimentent à raison des 2/3 au moins de la quantité introduite ; les humates de purin et de terreau ne subissent aucune sédimentation.

2° L'addition d'un chlorure alcalin, bien que ne modifiant pas l'aspect des suspensions, provoque un accroissement notable de la fraction sédimentable des humates de lignite et de tourbe. Pour une concentration suffisante en chlorure alcalin, la presque totalité de l'humate se sépare du solvant. Le phénomène se produit assez brusquement pour une certaine concentration en chlorures. On a ici un exemple de variation de l'état de dispersion d'un colloïde sans qu'il en résulte

aucune modification apparente. Au contraire, dans le cas des humates de purin et de terreau, la totalité des particules demeure en suspension, quelle que soit la concentration en chlorure. Ces observations indiquent que les particules de ces deux derniers humates sont plus petites, ou moins denses (plus gonflées) que celles des deux autres.

Floculation de solution d'humates alcalins par les sels de calcium Nous avons procédé de la façon habituelle en ajoutant une quantité croissante de sel floculant aux suspensions contenues dans des tubes à essai ; on note le temps nécessaire pour obtenir la floculation complète, ou une même modification d'aspect. Pour chaque essai, nous avons utilisé 5 cc d'une solution d'humate d'ammonium (pH = 7,2), additionnée de la quantité d'eau nécessaire pour que le volume atteigne uniformément 6 cc après addition du sel floculant (chlorure de calcium) (tableau V).

TABLEAU V

Floculation d'humates d'ammonium par $CaCl^2$

— aucune floculation.
+ floculation partielle.
++ floculation complète en 1/2 h.

Millieq. $CaCl^2$ ajoutés par litre	Lignite	Tourbe	Purin	Terreau
	1° *Humates à 0,5 g par litre.*			
5,0	—	—		
5,8	+ (1)	±		
6,7	+	+ (1)		
7,5	+ (2)	+		
8,3	++	+ (2)		
9,2	++	++		
10,0			—	
11,6			—	
13,3			—	
15,0			+	—
16,6			+ (2)	—
18,3			+	—
20,0			++	—
23,0				—
24,2				—
25,4				+
26,5				+ (3)
	(1) Floculation presque complète en 18 h.			
	(2) Complète en 18 h.			
	(3) Très incomplète en 24 h.			
	2° *Humates à 1 g par litre.*			
3,34	—	—	—	—
5,0	+ (2)	—	—	—
6,7	++	+	—	—
8,3	++	+ (2)	±	—
10,0	++	++	±	—
11,6		++	±	—
13,3		++	±	—
15,0			+ (2)	±
16,7			+	±
18,0			++	±
19,4			++	±
20,6			++	+
21,9				+
23,1				+
24,2				+ (1)
	(1) Floculation presque complète en 18 h.			
	(2) Complète en 18 h.			

Milliéq. $CaCl^2$ ajoutés par litre	Lignite	Tourbe	Purin	Terreau
	3° Humates à 2 g par litre.			
5,0	—	—	—	—
6,7	+	—	—	—
8,3	+	+	—	—
10,0	++	+	—	—
11,6	++	++	±	—
13,3	++	++	±	—
15,0		++	±	—
16,7			+	—
18,0			+	—
19,4			+	±
20,6			++	±
21,9			++	±
23,1			++	±
24,2				+
25,4				+
26,5				+
27,5				++
28,5				++

\+ Floculation partielle.
++ Floculation complète en 18 h.

D'après les tableaux précédents, les seuils de floculation complète en 18 h sont les suivants :

Concentration en humate en g. ac. humique par litre :	0,5	1	2
	Seuils de floculation en milliéq. Ca Cl2 par litre :		
Lignite	7,5	5,0	10,0
Tourbe	8,3	8,3	11,6
Purin	16,6	15,0	20,6
Terreau	> 26,5	> 24,2	27,5

On peut noter les points suivants :

1° Pour les humates de lignite et de tourbe, on observe un seuil de floculation net, pour une concentration en CaCl2 bien déterminée. Si la concentration en CaCl2 est maintenue légèrement inférieure à cette limite, il ne se produit pas de modification visible. Pour une concentration légèrement supérieure, la floculation est complète. Au contraire, pour les humates de purin et de terreau, on observe au fur et à mesure que la concentration augmente, d'abord un louche sans floculation, puis une floculation partielle qui augmente progressivement.

2° Les seuils de floculation complète dépendent peu de la concentration en humates. Ce fait indique qu'il s'agit d'une floculation de particules colloïdales, et non de la précipitation d'un sel, qui exigerait des quantités de Ca proportionnelle aux quantités d'humate.

3° Les seuils de floculation s'élèvent dans l'ordre : lignite, tourbe, purin, terreau. Cependant le lignite se rapproche de la tourbe, et le purin du terreau.

4° La concentration en sels de calcium des solutions des sols

cultivés oscille aux environs de 0,01 N, soit 10 milliéq. par litre. Le seuil de floculation complète des humates de tourbe et de lignite est inférieur à cette valeur. Celui des humates de purin, et surtout de terreau lui est nettement supérieur. On peut donc présumer que ces derniers seront plus aptes à se maintenir en suspension dans l'eau du sol.

En résumé, les humates étudiés se répartissent en 2 groupes bien distincts ; ceux de purin et de terreau sont plus facilement dispersables et résistent plus facilement à l'action floculante des électrolytes que ceux de tourbe et de lignite.

V. — Échange de bases dans les humates.

Lorsqu'on traite une suspension colloïdale d'humate calcique par un sel d'un autre cation, le calcium de l'humate passe partiellement en solution par échange (1). Il est facile de mesurer l'importance de cet échange dans le cas des humates de lignite et de tourbe, qui sont séparables du solvant par centrifugation. Dans le cas des humates de purin et de terreau, non centrifugeables, nous avons dû recourir à la dialyse par un procédé qui sera décrit plus loin.

Dans une première expérience d'orientation ayant porté uniquement sur l'humate de lignite, nous avons étudié si l'échange de cations dans les humates obéit à la même loi générale que l'échange des cations dans les argiles.

Une suspension d'humate de Ca de lignite, renfermant 250 mg d'acides humiques neutralisés par 0,844 milliéquivalent CaO (pH = 7.0) dans un volume final constant de 65 cc, a été traitée par des quantités croissantes de NH4 Cl, et on a dosé le Ca passé en solution. Après centrifugation, le liquide a été additionné de HCl pour floculer la petite quantité de matière organique restée en suspension, puis centrifugé à nouveau. Les quantités de calcium trouvées ont subi une légère correction pour tenir compte de l'humate resté en suspension, ce dernier étant supposé avoir la même composition que l'humate centrifugé.

Parallèlement, une quantité équivalente de terre de limon (contenant la même quantité de Ca échangeable au même pH) a été traitée dans les mêmes conditions (tableau VI et *fig.* 3).

TABLEAU VI

Echange de Ca d'un humate de lignite et d'une terre de limon, contre NH4 de NH4 Cl.

Milliéq. NH4 Cl introduits dans 65 cc		0	0,5	1	1,5	2,5	5,0
Ca échangé	humate de lignite	0,094	0,219	0,228	0,248	0,284	0,342
	terre de limon	—	0,236	0,341	0,415		0,656
rapport : Ca échangé / Ca demeuré fixé	humate de lignite	0,125	0,35	0,37	0,415	0,505	0,68
	terre de limon	—	0,39	0,67	0,97		3,5

(1) L'un de nous a montré antérieurement que l'humate de calcium séché et broyé échange très difficilement son Ca contre des ions K, à moins qu'il ne soit uni à l'argile sous forme de complexe argilo-humique (18).

Ces résultats montrent que l'échange de Ca de l'humate de lignite contre NH4, soit une loi sensiblement différente de celle qui régit l'échange d'ions dans une argile attapulgitique. Dans le cas de l'humate, la majeure partie du Ca adsorbé, environ les 3/4, est difficilement échangeable contre NH4 ; au-delà de 0,5 milliéquivalent (NH4)Cl, la quantité de Ca passée en solution n'augmente que très lentement avec la quantité de NH4 introduite, contrairement à ce qui a lieu pour l'argile. (Dans la *figure* 3, on a porté en abscisses la concentration en chlorure de la solution, et en ordonnées le rapport Ca passé en solution / Ca resté fixé, c'est-à-dire le coefficient de partage).

Une expérience analogue sur humates de tourbe et de lignite

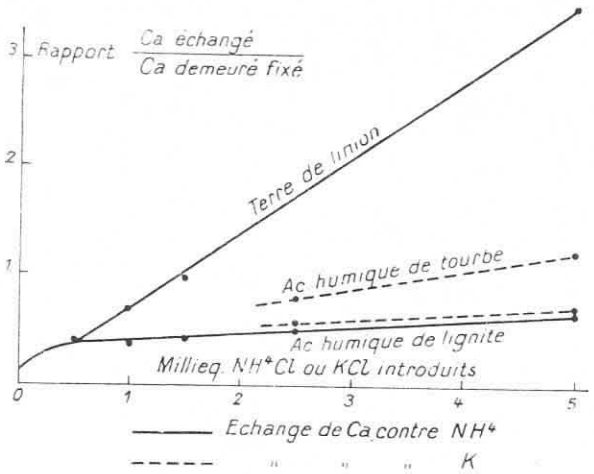

FIG. 3.

traités par KCl, a fourni les résultats suivants (250 mg ac. humiques neutralisés par CaO ; volume final : 65 cc ; tableau VII et *fig.* 3.)

TABLEAU VII

Echange de Ca d'humates Ca contre KCl

Milliéq. KCl introduits dans 65 cc		1,2	2,5	5
Milliéq. Ca échangés	lignite	0,126 (1)	0,282	0,329
	tourbe	0,173 (1)	0,360	0,447
Ca échangé / Ca demeuré fixé	lignite	0,19 (1)	0,57	0,74
	tourbe	0,27 (1)	0,80	1,23

(1) La correction pour tenir compte de l'humate resté en suspension a été trop grande pour conduire à des résultats sûrs.

Le calcium de l'humate de tourbe s'échange un peu plus facilement que celui de l'humate de lignite.

Étude au moyen de la dialyse des échange d'ions dans les humates. — Pour pouvoir étudier les humates de purin et de terreau, qui ne sont pas centrifugeables, et pour pouvoir les comparer aux précédents, nous avons eu recours à la dialyse. Dans des verres à pied, on a disposé des dialyseurs en forme de filtre à plis. On a versé à l'intérieur

75 cc d'une suspension d'humate de Ca neutre, renfermant 5 g d'acide humique par litre, à laquelle on a ajouté 7,5 cc de KCl 1.0 N. A l'extérieur du dialyseur, on a versé 150 cc d'eau distillée. Dans une expérience préliminaire, on a déterminé le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre de dialyse dans les mêmes conditions, soit 3 jours si l'on agite de temps en temps les liquides. Une très faible fraction de l'acide humique seulement a dialysé à l'extérieur.

Dans le cas des suspensions d'humates, le liquide extérieur peut être considéré, après 3 jours, comme étant à la même concentration en sels que le solvant de la suspension intérieure (l'un de nous a montré antérieurement que l'effet de refoulement des sels dissous vers l'extérieur (effet Donnan) est négligeable dans le cas des humates, 19). Nous avons donc dosé le calcium passé à l'extérieur après 3 jours et également, à titre de contrôle, le Ca total de la suspension intérieure ; la somme des quantités trouvées est légèrement supérieure à la quantité introduite, notre papier à dialyse renfermant un peu de calcium, malgré une purification préalable par trempage dans une solution de KCl. On en a tenu compte par un essai à blanc (tableau VIII).

TABLEAU VIII

Echange de Ca d'humates Ca contre K de KCl (emploi de la dialyse).

Milliéquivalents :	Lignite	Tourbe	Purin		Terreau
			1er essai	2e essai	
Ca introduit par essai : Ca de l'humate	1,163	1,215	1,042	1,042	0,729
Ca du papier à dialyse	0,049	0,039	0,039	0,026	0,026
Ca total	1,212	1,254	1,081	1,068	0,755
Ca du liquide extérieur à l'équilibre pour 100 cc	0,19	0,205	0,222	0,217	0,157
Volume total de liquide en cm³ (intérieur + extérieur)	232,5	232,5	232,5	232,5	232,5
Ca échangé	0,441	0,476	0,517	0,506	0,336
Ca demeuré fixé (par différence)	0,771	0,778	0,564	0,562	0,389
$\frac{\text{Ca échangé}}{\text{Ca demeuré fixé}}$	0,57	0,61	0,91	0,90	0,94

Les résultats de ces expériences ont été rapprochés dans le tableau IX de ceux obtenus par centrifugation. Les 4 humates calciques

TABLEAU IX

Récapitulation des expériences sur l'échange de Ca d'humates calciques.
C = centrifugation D = dialyse.

Nature de l'adsorbant	Humates Ca de							Terre de limon
	lignite			tourbe		purin	terreau	
Sel provoquant l'échange	NH4Cl	KCl	KCl	KCl	KCl	KCl	KCl	NH4Cl
Mode opératoire	C	C	D	C	D	D	D	C
$\frac{\text{NH4 Cl ou KCl introduit}}{\text{Ca total introduit}}$	5,9	5,9	6,2	5,9	6,0	6,9	10,2	5,9
$\frac{\text{Ca passé en solution}}{\text{Ca resté fixé}}$	0,68	0,74	0,57	1,23	0,61	0,91	0,94	3,5

étudiés ne diffèrent que légèrement entre eux quant à leur aptitude à céder du calcium par échange. L'humate de purin, et peut-être celui de terreau (1), échangent leur calcium un peu plus facilement que ceux de tourbe et de lignite.

Mais tous se distinguent nettement à cet égard de la terre de limon, qui, dans les mêmes conditions, cède beaucoup plus de calcium que les humates ; le coefficient de partage (Ca passé en solution /Ca demeuré fixé) est environ 3 fois plus grand dans le cas de la terre.

En résumé, une fraction importante (les 3 /4 dans le cas du lignite, voir *fig.* 3) du calcium des humates, même très finement dispersés (humates non desséchés), s'échange difficilement contre des ions alcalins.

Le fait que les humates fixent énergiquement le calcium (lorsqu'ils sont éloignés de leur saturation en Ca) rend compte de l'action dissolvante des humates alcalins, sur les sels de calcium peu salubles. O. Flieg a constaté qu'un humate d'ammonium neutre peut dissoudre une quantité considérable de P2O5 d'une apatite broyée (jusqu'à 240 mg P2O5 par litre en présence d'humate à 29 g par litre, 20). Pour expliquer ce phénomène, il n'est pas nécessaire de faire appel à une action directe des humates sur les particules solides d'apatite. La dissolution, très limitée, que subit l'apatite dans l'eau pure, doit se poursuivre si l'on introduit dans le milieu un corps capable de fixer le calcium au fur et à mesure de la dissolution du phosphate, comme c'est le cas des humates alcalins. Dans l'exemple précédent, la quantité de Ca correspondant aux 240 mg P2O5 passés en solution, ne représente que la 10e partie environ de la capacité pour les bases des acides humiques introduits, qui sont donc restés très éloignés de leur saturation en Ca.

Mais le phénomène inverse, formation d'humate alcalin passant en solution par traitement d'un humate Ca par un phosphate alcalin est beaucoup plus difficile, ainsi que l'un de nous l'a constaté, dans le cas d'une tourbe (15).

Par ailleurs, l'échange du Ca des humates donne lieu à un effet d'hystérésis marqué ; en traitant un humate Ca de lignite par NH4 Cl, nous avons constaté qu'il sort moins de Ca de l'humate qu'il n'en reste en solution lorsqu'on traite un humate NH4 par CaCl2. Le rapport : Ca passé ou resté en solution /Ca fixé ou demeuré fixé, est égal à 0,35 dans le premier cas, et 0,64 dans le second (toutes choses égales par ailleurs). Les ions primitivement contenus dans les particules d'humate s'y trouvent en partie bloqués.

Ce phénomène de blocage peut être rapproché des observations de Pallmann, qui indiquent que les particules d'humates ont une dispersion interne, c'est-à-dire présentent des surfaces internes, plus ou moins facilement accessibles aux molécules ou ions dissous dans le liquide intermicellaire. On conçoit qu'une argile à structure compacte, ne retenant Ca que par sa surface externe, se comporte d'une façon différente des humates.

(1) Par suite d'une fausse manœuvre, le rapport KCl introduit/Ca de l'humate a été pris plus grand pour le terreau que pour les autres, ce qui a favorisé l'échange de Ca.

VI. — Adsorption des humates par une argile.

La dissémination des acides humiques dans le sol est entravée non seulement par l'action floculante des électrolytes dissous dans l'eau du sol, mais aussi par leur adsorption à la surface des argiles. Nous étudions dans ce paragraphe l'aptitutde des divers humates à se lier avec l'argile sous forme de complexe argilo-humique (Demolon et Barbier, 22).

20 cc de solutions d'humates de K neutres (pH = 7,5) à des concentrations allant de 0,225 à 1,085 g acide humique par litre, ont été agités pendant 5 h avec 0,5 g d'une terre de limon pauvre en matière organique, en présence de SO4 Ca 0,001 N, qui suffit pour empêcher la défloculation de l'argile, mais est notablement inférieure au seuil de floculation des humates, même des moins résistants. Après centrifu-

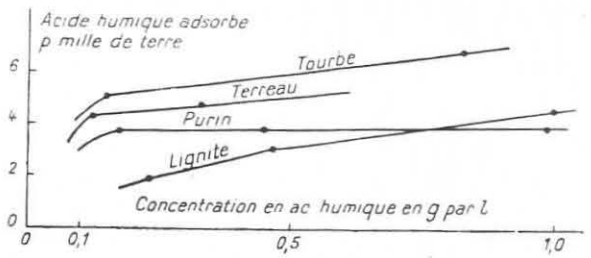

FIG. 4.

gation on a dosé l'acide humique resté en solution au moyen de Mn O⁴K (tableau X et *fig.* 4) (1).

TABLEAU X

Absorption d'humates de potassium par une terre argileuse.

	Acide humiq. introduit (mg dans 20 cc)	Ac. humique absorbé (mg)	Ac. humique absorbé p. cent d'introduit	Ac. humique absorbé p. mille de terre	Concentration d'équilibre en ac. hum. (g/l)
1° Lignite.....	5,425	0,925	17,1	1,95	0,225
	10,85	1,55	14,3	3,10	0,465
	21,70	2,30	10,6	4,60	0,97
2° Tourbe	5,425	2,58	47,7	5,17	0,142
	21,70	3,20	14,7	6,40	0,925
3° Purin	5,425	1,88	34,7	3,77	0,177
	10,85	1,91	17,6	3,82	0,447
	21,70	1,96	9,0	3,92	0,987
4° Terreau	4,50	2,20	49,0	4,40	0,115
	9,00	2,36	26,2	4,72	0,332

Ces résultats n'indiquent pas de corrélation entre l'aptitude des acides humiques a être adsorbés par l'argile et leur sensibilité à l'égard des sels floculants. Il s'agit donc bien de 2 phénomènes distincts. Tous les humates étudiés sont adsorbés par l'argile en quantité notable.

(1) Les 4 acides humiques étudiés ont très sensiblement le même pouvoir réducteur à l'égard de Mn O⁴K (soit 1 cc Mn O⁴K 0,1 N pour 1 mg d'acide humique).

CONCLUSIONS

1° En entreprenant cette étude, nous recherchions s'il existe une relation entre les propriétés des acides humiques et l'âge de l'humus dont ils sont extraits. Nous avions choisi 4 acides humiques d'âge croissant : purin de fumier, vieux terreau, tourbe et lignite. Nous pensions que par exemple, l'acide humique d'un terreau âgé de plusieurs années aurait des propriétés nettement différentes de celles de l'acide humique du purin, âgé de quelques mois, et se rapprocherait de la tourbe. Or, c'est plutôt l'inverse que nous avons constaté : à certains égards, l'acide humique du purin est intermédiaire entre ceux de tourbe et de terreau.

Notre étude a porté sur un trop petit nombre d'échantillons pour que nous puissions en déduire des relations entre les propriétés des acides humiques et les conditions de leur formation. Néanmoins, il n'est pas sans intérêt de noter que les 4 acides humiques étudiés peuvent être classés en 2 groupes :

1° Ceux de lignite et de tourbe, qui ont une capacité pour les bases relativement élevée, qui sont fortement colorés, sensibles à l'action floculante des électrolytes et difficilement dispersables dans l'eau.

2° Ceux de purin et de terreau, qui ont une capacité pour les bases un peu plus petite que les précédents, qui sont beaucoup moins colorés, relativement résistants à l'action floculante des électrolytes, et facilement dispersables.

Or, ces 2 groupes d'acides humiques diffèrent entre eux à la fois par leur âge, la réaction du milieu où ils ont pris naissance (purin en milieu alcalin, terreau à *p*H 7,3, tourbe à *p*H 6,0, lignite en milieu probablement acide) et également par le fait que le lignite et la tourbe se sont formés en milieu anaérobie, et les 2 autres en milieu partiellement aérobie (purin) ou franchement aérobie (terreau). Il ne nous est donc pas possible de dire auquel de ces 3 facteurs il convient de rapporter les différences constatées. On peut cependant rapprocher nos observations de celles de Pallmann (8) sur la lignite et ses produits d'altération : d'une part la lignine s'oxyde d'autant plus facilement que le milieu est plus alcalin ; d'autre part, elle est d'autant plus facilement dispersable (à un même *p*H) qu'elle est plus oxydée (formation de groupes OH et COOH hydrophiles). Or, parmi les humates étudiés par nous, ceux qui ont été formés en milieu aérobie ou partiellement aérobie, et en milieu alcalin ou neutre, sont également les plus facilement dispersables. Mais il ne semble pas qu'il faille pousser trop loin l'analogie entre les deux cas : la capacité de la lignine pour les bases augmente avec son degré d'oxydation ; au contraire ce sont les acides humiques formés en anaérobiose qui ont la plus forte capacité pour les bases.

Il convient de souligner également que l'acide humique de terreau, bien que relativement âgé, est susceptible de former des suspensions colloïdales sensiblement plus stables (plus résistantes à la floculation) que l'acide humique d'un purin provenant directement d'un tas de fumier en fermentation. Les acides humiques ne se transforment

donc pas, par vieillissement, même après plusieurs années (du moins en milieu aérobie) en composés inertes du point de vue colloidal, et il semble qu'ils puissent rester dispersables dans le sol tant qu'ils n'ont pas subi de dessication (les humates calciques sont des colloïdes franchement irréversibles). Il n'est pas exclu que la décomposition de résidus végétaux au sein même d'un sol cultivé, donc en milieu fortement aérobie, produise des acides humiques particulièrement aptes à se disperser, donc à agir efficacement sur la structure du sol en recouvrant une grande surface de colloïdes minéraux. Ce point est à vérifier.

Par ailleurs, il s'est confirmé que les acides humiques de tourbe et de lignite se distinguent nettement des précédents : ils sont difficilement dispersables et par conséquent peu aptes à former dans le sol des complexes argilo-humiques.

2° Au point de vue des méthodes pouvant servir à caractériser des acides humiques d'origine diverse, trois sont particulièrement sensibles parmi celles que nous avons étudiées (et en dehors de l'analyse chimique élémentaire et immédiate, dont l'importance est fondamentale) :

1° La détermination de la coloration par mesure de l'absorption de la lumière en différentes régions du spectre.

2° La floculation par les sels de calcium.

3° La détermination de l'aptitude à la dispersion des acides humiques à l'état d'humates calciques. Cette méthode consiste à agiter les acides humiques (préalablement précipités en milieu acide et dialysés) avec la quantité d'eau de chaux nécessaire pour les neutraliser, puis à les soumettre à une centrifugation énergique (environ 20 000 g), avec ou sans addition de chlorure de potassium. Dans ces conditions, certains humates calciques se sédimentent presque complètement en 10 min, d'autres pas du tout.

Au contraire, la capacité des acides humiques pour les bases, leur pouvoir réducteur à l'égard du permanganate, varient relativement peu selon leur origine.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Waksman (S.A.). — *Humus*, 2e édition, Baillière, Tindal et Cox éd., 1938.

(2) Sekera (E.) et Brunnerca. — *Bodenk und Pflanz*, 29, p. 169, 1943.

(3) Barbier (G.). — Conférence au Centre de Perfectionnement technique, 1943.

(4) Henin (S.). — *C. R. Acad. Agric.*, France, 1944, p. 373.

(5) Sven Oden. — *Die Huminsaüren*, Koll. Beih., 1922.

(6) Pichard. — *Ann. Agr.*, p. 505, 1931.

(7) Flieg (O.). — Rapport n° 49 de la station Agronomique de Limburgerhof, 1946.

(8) Pallmann (H.). — Dispersoidchemische Probleme in der Humusforschung, *Koll. Zeits*, t. 101, p. 72-81, 1942.

(9) Junker (E.). — Zur Kenntnis der kolloïdchemischen Eigenschaften des Humus. Beitrag zur dispersitätschemie des Lignins. *Koll. Zeits*, t. 95, p. 213-250, 1941.

(10) Perrenoud (H.). — Zur Kenntnis der kolloidchemischen Eigenschaften des Humus ; Beitrag zur dispersitätschemie des Lignins. *Koll. Zeit.*, t. 107, 1944, p. 15-42.

(11) Hamdi (H.). — Zur Kenntnis der kolloidchemischen Eigenschaften des Humus. Dispersoidchemische Beobachtungen an Graphitoxyd. *Koll. Beih.* t. 54, 1943, p. 553-634.

(12) Firion et Gex. — Remarques sur les spectres d'absorption ultra-violette de matières humiques extraites de tourbes. *C.R. Soc. Phys. biol. Fr.*, mars 1943, 17.

(13) Vlès. — Documents sur le spectre U.V. des terres. *C.R. Soc. Phys. biol. Fr.* mars 1943, 17, p. 23.

(14) Sherman Gillam (W.). — A study on the chemical nature of humic acid. *Soil Science*, juin 1940, t. 49, p. 433-54.

(15) Barbier (G.). — *Ann. Agr.*, 1943, n° 1, p. 36.

(16) Anne (P.). — *Ann. Agr.*, 1945, n° 2, p. 161-172.

(17) Loomis et Shull. — Methods in plant physiology. *Mac Graw Hill Book Company* 1re édition.

(18) Barbier (G.). — *Ann. Agr.*, nov.-déc. 1935.

(19) Barbier (G.). — *C.R. Acad. Sciences*, t. 199, p. 226, 1934.

(20) Flieg (O.). — *Zeitschrift für Pflanzenern*, t. 38, 1935.

(21) Waksman (S.A.) et K.R.N. Syer. — *Soil Science*, 36, p. 57 et 69, 1933.

(22) Demolon et Barbier. — *C.R. Acad. Sciences*, t. 188, p. 188, 1929.